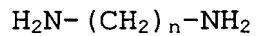


English translation of claim 1 of JP 54-31468 B

1. A method of producing a microcapsule comprising an amine curing agent, which comprises, for microencapsulation by covering a hydrophobic liquid containing an amine curing agent with an epoxy resin membrane, emulsification-dispersing, in water, a hydrophobic liquid containing aliphatic straight chain diamine represented by the formula (A)



(wherein n is an integer of not less than 6)

and an amine curing agent to give fine droplets, and adding a water-soluble epoxy compound thereto to cure the water-soluble epoxy compound in the interface between the both liquids.

## ⑫ 特許公報 (B2)

昭54-31468

⑬ Int.Cl.<sup>2</sup>

識別記号

⑭ 日本分類

庁内整理番号

⑮ ⑯ 公告 昭和54年(1979)10月6日

B 01 J 13/02

13(7) D 33

6639-4 G

C 09 J 3/16

CEJ

24(5) C 12

6613-4 J

発明の数 1

(全 5 頁)

1

2

⑰ アミン系硬化剤を含むマイクロカプセルの製造方法

⑱ 特 願 昭 4 7 - 7 1 0 5

⑲ 出 願 昭 4 7 ( 1 9 7 2 ) 1 月 1 7 日

公 開 昭 4 8 - 7 6 9 3 5

⑳ 昭 4 8 ( 1 9 7 3 ) 1 0 月 1 6 日

㉑ 発 明 者 西島靖

枚方市御殿山町 1 5 の 6 5 の 502

同 牧野圭裕

京都市左京区北白川上別当町 2 4

㉒ 出 願 人 鐘紡株式会社

東京都墨田区墨田 5 の 1 7 の 4

㉓ 代 理 人 弁理士 足立英一

㉔ 特許請求の範囲

1 アミン系硬化剤を含有する疎水性液体をエポキシ樹脂皮膜で被覆しマイクロカプセル化するに際し、

一般式 (A)



(但し、nは6以上の整数を示す)

で示される脂肪族直鎖状ジアミンとアミン系硬化剤を溶解した疎水性液体を水中に乳化分散して微小滴とし、しかる後、水可溶性エポキシ化合物を水中に添加し、両液体の界面で、該水溶性エポキシ化合物を硬化せしめることを特徴とするアミン系硬化剤を含むマイクロカプセルの製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は2液型硬化樹脂において多く用いられているアミン系硬化剤を該材として内蔵するマイクロカプセルの製造法に関するものである。

従来、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリサルファイド系樹脂等、多種類の樹脂が接着剤、床材、シーラント等に使用されているが、その殆ど

の製品は各別に貯蔵した樹脂と硬化剤を使用直前に混合して使用する2液型である。そして斯かる2液型樹脂は使用時に混合比を誤ると硬化しない、ポットライフが短いため一度に大量に混合し得ない、ポットライフが気温等によつて変化する

ので外的条件を勘案して使用しなければならない等幾多の弊害を内在している。そこでこれらの諸欠点を改良すべく、樹脂材料の官能基を封鎖して、硬化剤と混合しておき、使用に当つて加熱等により封鎖を解き硬化反応を開始せしめると云う一液型接着剤、或いは硬化剤をマイクロカプセル中に内蔵せしめ、これを樹脂液中に分散しておき、使用に際して加圧、加熱等によりカプセルを破壊し樹脂を硬化する一液型接着剤等が提案され、一部市場に現われている。

例えば特公昭42-16760号公報には親水性であると同時に疎水性の有機溶剤に易溶な硬化剤成分の水溶液を疎水性溶剤に分散し該溶剤に溶解した疎水性樹脂を硬化剤成分水溶液と疎水性溶剤との界面で硬化させマイクロカプセル化する方法が開示されている。しかしながらこの方法で得られたカプセルの硬化剤中には水が含まれているため実用性樹脂の殆どが疎水性であることに徴しても実際の使用において著しい弊害を招来するものである。例えば2液型硬化樹脂接着剤の場合接着剤組成物中に、その溶剤、非溶剤を問わず、樹脂形成に無関係の液体が存在するとその接着強力は著しく低下することは常識として熟知されている。そして溶剤型の接着剤を使用する場合、接着面に当該樹脂を塗布した後数分間風乾して溶剤を飛散させてから接着させることが行なわれているのである。しかるに上記発明に係る接着剤組成物においてはカプセルの破壊と同時に内蔵されている硬化剤と共に水が滲出し、樹脂液成分中に乳化状態となつて分散存在し、その水を飛散させることは容易でない。このことは粘稠なる疎水性液体中に乳化分散している水を除去するのに似て極めて困難である。しかも、前述した接着剤の揮発性溶剤ですら揮発飛散させてから接着しなければ

3

効果が認められない程であるのに、疎水性樹脂液にて包まれた水が、その多量の樹脂液相を拡散して飛散し得ないことは云うまでもない。その上、両面から被接着物で抑えられているのであるからこの傾向は更に助長される。

一般に界面重合によつて形成したポリマー皮膜を設としてマイクロカプセルを製造する場合多くの樹脂液成分は疎水性であるため疎水性液体に分散するので対応する該材成分を水溶液として重合系に添加しており、この逆の場合は未だ知られていない。

本発明者等は、上述の諸問題点に鑑み鋭意研究を続けた結果、水溶性樹脂を用いることにより従来の概念を破つて、硬化剤を疎水性溶液とし、又樹脂液成分を水溶液として界面重合する方法を見出し本発明を完成したものである。

本発明の目的は疎水性液体中にアミン系硬化剤を内蔵したマイクロカプセル及びその製造方法を提供するにある。

上述の目的はアミン系硬化剤を含有する疎水性液体をエポキシ樹脂皮膜で被覆し、マイクロカプセル化するに際し、

一般式  $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$   
(但し、 $n$ は6以上の整数を示す)

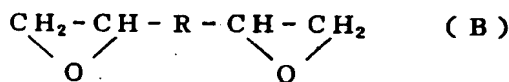
で示される樹脂族直鎖状ジアミンとアミン系硬化剤を溶解した疎水性液体を水中に乳化分散して、微小滴と成し、しかる後水可溶性エポキシ化合物を水中に添加し、両液体の界面で該水溶性エポキシ化合物を硬化せしめることにより達成される。

本発明は前記の通り、水溶性エポキシ化合物を樹脂液成分として連続相たる水に添加使用することを特徴とするものである。界面重合法により形成したポリマー被膜を設として調製した既往のマイクロカプセルは通常カプセル設の強度が小さく単離して使用することは困難であるが本発明方法によつて得られたマイクロカプセルの壁膜は、従来の界面重合法で得たマイクロカプセルの壁膜と全く異つてゐる。

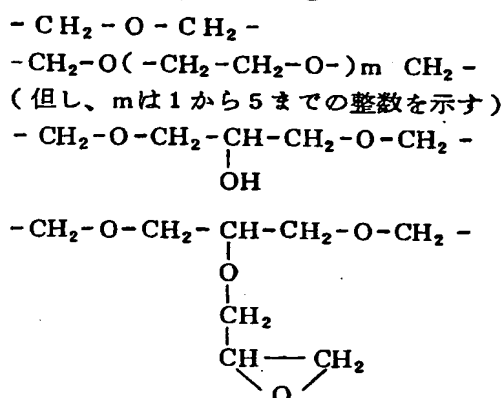
そして、驚ろくべきことにその外観の相異に加えてその壁膜はマイクロカプセルを単離使用に充分の強力を有している。

本発明に云う水溶性エポキシ成分とは、一般式、 (B)

4



で表わされる脂肪族系多価エポキシ化合物を意味し、一般式(B)に含まれるRとは



等の脂肪族でありこれら一般式Bで示されるエポキシ化合物は単独でも又2種以上の化合物の混合物としても同等に本発明に使用される。これら脂肪族系エポキシ化合物は脂肪族直鎖状ジアミンと用いることにより良好な界面膜を形成するに適した界面重合反応速度を有し、均一なる界面膜を形成せしめることが出来る。

これらエポキシ化合物の使用濃度は、該脂肪族直鎖状エポキシ化合物の種類によつて異なるが、0.05重量%以上の範囲で用いるのが好ましい。0.05重量%未満の低濃度では界面におけるエポキシ化合物の濃度が充分でなく単離使用出来る様な強固なマイクロカプセルは得られ難い。しかし必要以上に濃度を大きくすると、対応するジアミン化合物とのバランスが崩れ、内蔵すべきアミン系硬化剤をも消費して、樹脂液成分を硬化するに足るアミン系硬化剤を含まないマイクロカプセルを生成することになるので好ましくないが、用途によつては水溶性エポキシ化合物を多量に使用の方がむしろ好ましい場合もあるということは云う迄もない。

本発明を実施するに際して使用する脂肪族直鎖状ジアミンとは、前記一般式(A)で示されるものであり、さらに詳しくは、1.6-ジアミノヘキサン、1.7-ジアミノヘプタン、1.8-ジアミノオクタン、1.9-ジアミノノナン、1.10-ジアミノデカン、1.12-ジアミノドデカン等の群から選ばれた1種又は2種以上の化合物を組合せて使

5

用される。

炭素数5以下のジアミン化合物を用いた場合は、界面重合反応速度は著しく遅く、前記微小滴を実質的に被覆することは出来ない。

これらジアミン化合物の反応に必要な疎水性有機液体中の濃度は0.3重量%以上、より好ましくは0.5重量%以上が用いられ、0.3重量%未満の濃度ではジアミン化合物の界面濃度が低過ぎるので皮膜を形成しない。

次に本発明の目的である該マイクロカプセル中に内蔵させるべきアミン系硬化剤の代表的な例としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等通常のエポキシ化合物の硬化剤が挙げられるが、この他ポリアミド系ポリアミン化合物も含まれる。

上記の種々のエポキシとジアミン化合物との反応は20℃以上の温度であれば特別に加熱を必要とせず特公昭42-11344号公報記載の方法によるエポキシ系皮膜によるマイクロカプセル化のように高温加熱を必要とせず著しく工業的な優位性を有している。しかし20℃未満では両液体中の各分子の連動は不活潑になり界面重合反応の反応性が著しく低下するので、好ましくない。

次にアミン系硬化剤を溶解し、水中において乳濁さすべき疎水性液体は、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶剤、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエチレン、パークロロエチレン等の含塩素有機溶剤等、が挙げられるが、勿論これ等に限定されるものではなくアミン系硬化剤を溶解するものであれば総べて同等に用いることが可能であり、又本発明の方法では20℃以上の比較的低温度でもカプセル化反応が行なわれ得るので低沸点物まで広く用いることが出来る。

一方疎水性液体を乳化分散させる連続相である水は種々の方法で疎水性液体を乳化分散させるに際して、種々の増粘剤、或いは乳化剤を添加することにより、水中において疎水性液体の微小滴を安定に存在させることが出来、界面重合反応を安定な系として進行させることが可能となり、安定にして均一で強靱な界面膜を形成せしめることが出来る。

上述の化合物を適宜組合せ、種々の条件下において製造したマイクロカプセルは、水中に分散した状態で得られ、それを分離乾燥して固体粉末と

6

して得られる。

具体的な製造条件としては、先ずアミン化合物を溶解した疎水性液体の水中への乳化分散に際しての攪拌条件は該疎水性液体、および水相の粘度によつて左右され又目的とするマイクロカプセルの直径によつても変化させられる。

引続いて行なり界面重合反応の工程においても生成するポリマーが或る程度以上成長するまでは皮膜が相互に膠着し易いので適切な攪拌条件を選んで生成中の皮膜を抑えながら、マイクロカプセルの凝集膠着を防ぐ必要がある。

生成マイクロカプセルの分離は該マイクロカプセルが安定にして強靱であるため、通常の濾過、遠心分離等のような操作により容易に行なわれ、その後乾燥し、固体粉末とすることも出来る。

かくして、本発明の方法は樹脂液成分は、疎水性液体に、硬化剤(アミン系化合物)は水相にという従来の考え方とは逆に樹脂液成分を連続相たる水相へ、又硬化剤成分を分散相たる疎水性液体相へ夫々溶解してマイクロカプセル化を行なうものであるから従来不可能であつた疎水性液体に溶解したアミン系硬化剤を内蔵するマイクロカプセルの製造を容易に行なうことが出来る。

又、水溶性の脂肪族系エポキシ化合物と、炭素数6以上の脂肪族直鎖状ジアミンを用いることにより、従来の問題とされていたエポキシ樹脂の界面重合反応速度を著しく向上させることが可能となつた。

かくして得られたマイクロカプセルは、従来2液型硬化樹脂として知られているエポキシ樹脂、或いはウレタン樹脂の1液型化用として使用出来、2液型樹脂を使用直前に配合使用した場合と比べて得られた硬化樹脂の物理的性質は何ら劣る所がない。

内包されているアミン硬化剤が疎水性液体と一緒に樹脂液成分中に拡散して行き、且つ、該疎水性液体は蒸散してしまうので短時間で強力な接着が出来る。

本発明の方法で得られるアミン化合物を内蔵するマイクロカプセルは、単に接着剤用としてのみではなく、床材、壁材、シーラント等2液型組成物として、用いられている各種分野の組成物の1液型化に用いられることは云うまでもない。

又、本発明の方法において、アミン系硬化剤を

7

添加せず、あるいは少量添加した疎水性液体を内蔵するマイクロカプセルの製造も可能であり、これは溶剤型接着剤として広く用いられている接着剤において、接着剤成分と溶剤成分を分離し、再活性化して使用する用途向として利用出来る。

以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

実施例中「部」と示されているのは全て「重量部」を意味する。

#### 実施例 1

トリエチレンテトラミン50部と1.9-ノナメチレンジアミン1部を四塩化炭素30部に溶解し、これを25℃の温度に保つたゼラチン2.4部を溶解している300部の水溶液中に攪拌しながら滴下し、微小分散液の直径が100~150ミクロンになつた時点でエビコート#812(シエル化学製品、脂肪族系エポキシ樹脂)3部を滴下し、10分後に攪拌回転数を3000rpmにまで落とし、3時間反応を行なうと、四塩化炭素-水の界面においてエビコート#812-1.9-ノナメチレンジアミンの界面重合反応が起り、四塩化炭素の微小滴を完全に被覆し、トリエチレンテトラミンの四塩化炭素溶液を内蔵するマイクロカプセルが得られた。水を加えて希釈し、マイクロカプセルを沈降させ、デカンテーションを3度繰返した後濾過し、引続き、残留圧300mmHg室温で乾燥し、粉末マイクロカプセルを調製した。

該マイクロカプセルをコロネートし(日本ポリウレタン製品、トリイソシアナート化合物)100部中に該マイクロカプセル8部を混入し、これを本材被接着面に塗布し両被接着面をこすり合せて該マイクロカプセルを破壊して、トリエチレンテトラミンを四塩化炭素と共にコロネート中に拡散浸透させ、イソシアナート基と反応硬化せしめた。このものの接着強度は54kg/cm<sup>2</sup>であつた。

#### 実施例 2

バースアミド120(第一工業製薬製品ポリアミド系硬化剤)70部と1.12-ドデカノメチレンジアミン2部をトリクロルエチレン30部に溶解し、これを別に調製しておいたアルギン酸ソーダの1%水溶液300部中にホモミキサーにて攪拌しながら添加し、乳化分散せしめた。50~100ミクロン前後の微小滴になつた時に、ビスコートG-100(日本油脂製品、脂肪族系エポキシ化合物)を2.5部添加し、直ちにホモミキサ

8

一の回転数を3,000rpmに落とし、3時間反応を行なつた所トリクロルエチレン+水の界面にて

1.12-ドデカメチレンジアミンとビスコートG-100の界面重合反応が起りトリクレン微小滴の表面を界面重合膜が全て覆つたので遠心分離し乾燥して粉末化した。

エビコート#828(シエル化学製品、ビスフェノールA型エポキシ樹脂)90部と分子量300乃至400で含酸素率10%のキシレン-ホルマリン樹脂10部との混合樹脂に該マイクロカプセル30部を混入して得る組成物を、サンドブラスト後、メチルエチルケトンで洗浄した冷間圧延鋼板(JIS-J-3310)に塗布し、被接着面を合せクリンプで固定してから70℃で4時間加熱硬化せしめた。万能試験機でその剪断反応を測定した所、81kg/cm<sup>2</sup>を示し、又18mm×18mm×900mmの大径を有するポリエチレン製わく中に上記組成物を注加し、これを80℃の乾燥機中に設置6時間加熱処理を行なつた所、マイクロカプセルはトリクレンの気化により破壊し、トリクレンと共にバースアミド120は樹脂液中に拡散して硬化した。形わくからはずし、万能試験機で曲げ強度及び圧縮強度を測定した結果69.3kg/cm<sup>2</sup>及び79.1kg/cm<sup>2</sup>なる値が得られる。

#### 実施例 3

トリエチレンテトラミン39部とパークロルエチレン60部とからなる混合液にこれに1.6ヘキサメチレンジイソシアナート1部を添加混合した後、これをアルギン酸ソーダの0.85%水溶液240部中にホモミキサーで攪拌しながら徐々に添加した。30~50ミクロンの粒径になつた時に、ホモミキサーの回転速度を3,000rpmに溶した後注射器を用いて、トリエチレングライコールのジグリシジルエーテル2.8部とグリセリントリグリシジルエーテル1.5部を10%水溶液にして注入した後35℃に保ちながら2時間攪拌した。次ぎに水300部を入れたトルビーカー中にこの液を移し、よくガラス棒にて攪拌した後、一液放置して生成マイクロカプセルを沈降させた。デカンテーション法を3回行なつて、アルギン酸ソーダを洗い流してから、濾過、風乾せしめて、硬化剤を含むマイクロカプセル82部を得た。

上記の方法において1.6ヘキサメチレンジイソシアナートの代りに、1.4-テトラメチレンジ

9

アミン、及び1.5-ヘプタメチレンジイソシアナートを用いる以外は上記と全く同一の処法でマイクロカプセル化を試みたが、攪拌を中止した所、分散疎水性溶液は相互に凝集してマイクロカプセルを生成しなかつた。

#### 実施例 4

1.9-ノナメチレンジアミンの濃度を下表に示す濃度とする他は実施例1と全く同一の条件で、トリエチレンテトラミンを内蔵するマイクロカプセルを調製した所、下表に示すように、硬化剤の四塩化炭素溶液中の濃度は少なくとも0.3重量%以上、より好ましくは0.5重量%以上であること

10

が明らかとなつた。

1.9-ノナメチレンジアミン		生成マイクロカプセルの 状 態
添加量(部)	(重量%)	
0.15	0.2	皮膜を形成せず
0.25	0.3	デカンテーション時に一部破壊
0.40	0.5	マイクロカプセル粉末単離
0.55	0.7	全 上
0.70	0.9	全 上